

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-176482

(43)Date of publication of application : 29.06.2001

(51)Int.Cl.

H01M 2/16

H01M 10/40

(21)Application number : 11-355853

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 15.12.1999

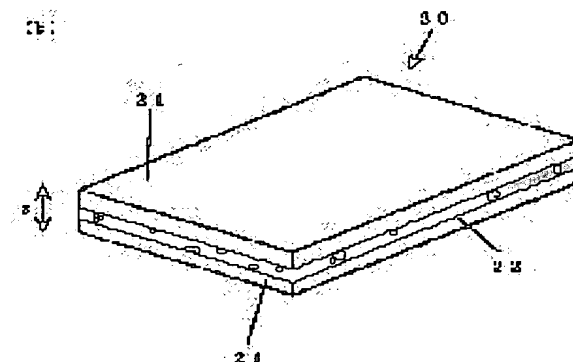
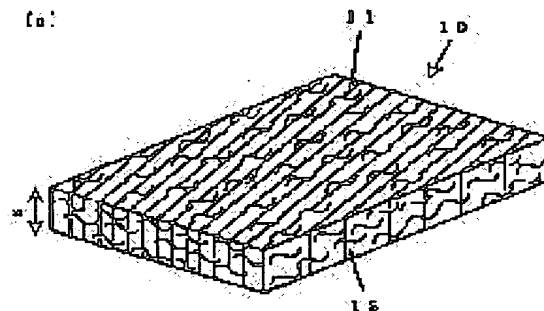
(72)Inventor : NAKAMIZO SHIORI  
WATANABE HIROSHI  
UBUKAWA SATOSHI

## (54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery, having reduced internal resistance and superior high-temperature conservation and overcharging characteristics by preventing wrinkling of the separator, even if a polyvinylidene fluoride resin is used which has superior electrolyte sustainment as a separator material.

**SOLUTION:** This nonaqueous electrolyte secondary battery has a separator 10, formed with a composite resin film integrated by filling a reinforcing material layer 11 with a polyvinylidene fluoride resin 12 or a separator 20 formed with a composite resin film, in which a polyvinylidene fluoride resin layer 21 and a reinforcing material layer 22 are laminated. With the polyvinylidene fluoride resin 12, filled with the reinforcing material layer 11 for integration or the polyvinylidene fluoride resin layer 21 laminated on the reinforcing material layer 22, the swelling of the polyvinylidene fluoride resin, if swollen, in the cross and longitudinal directions, is restricted by the reinforcing material 11 or 22, wrinkling of the separator 10 or 20 will not occur.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-176482

(P2001-176482A)

(43)公開日 平成13年6月29日(2001.6.29)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

H 0 1 M 2/16  
10/40

識別記号

F I

H 0 1 M 2/16  
10/40

テーマコード(参考)

L 5 H 0 2 1  
Z 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 7 頁)

(21)出願番号

特願平11-355853

(22)出願日

平成11年12月15日(1999.12.15)

(71)出願人

000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72)発明者

中溝 紫織

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(72)発明者

渡辺 浩志

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(74)代理人

100103735

弁理士 鈴木 隆盛 (外3名)

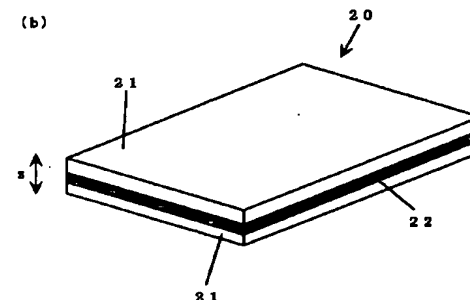
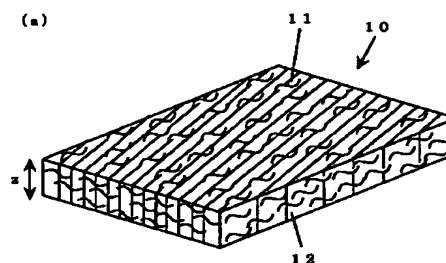
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57)【要約】

【課題】 電解液の保液性が優れたポリフッ化ビニリデン樹脂をセパレータ材料として用いても、セパレータにしわを生じなくして、内部抵抗を低下させて、高温保存特性および過充電特性に優れた非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】 本発明の非水電解質二次電池は、セパレータ10を補強材層11にポリフッ化ビニリデン樹脂12を充填して一体化した複合樹脂膜、あるいはセパレータ20をポリフッ化ビニリデン樹脂層21と補強材層22とを積層した複合樹脂膜で形成するようにしている。このように、ポリフッ化ビニリデン樹脂12を補強材層11に充填して一体化したり、ポリフッ化ビニリデン樹脂層21を補強材層22に積層すると、ポリフッ化ビニリデン樹脂が膨潤しても、その幅方向および長さ方向への膨潤は補強材11、22で規制されるため、セパレータ10、20にしわを生じることはない。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 リチウムイオンを吸蔵・脱離し得る負極と、リチウム含有金属酸化物を正極活物質とする正極と、非水電解質と、前記正極と前記負極を隔離するセバレータとからなる渦巻状電極体を備えた非水電解質二次電池であって、

前記セバレータはポリフッ化ビニリデン樹脂層と補強材層とを積層した複合樹脂膜あるいは補強材層中にポリフッ化ビニリデン樹脂を充填して一体化した複合樹脂膜で形成されていることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 2】 前記補強材層は、ポリエチレンテレフタレート製不織布、ポリプロピレン製不織布、ポリエチレン製不織布、ポリエチレン製微多孔膜、ポリプロピレン製微多孔膜から選択される 1 種を用いるようにしたことを特徴とする請求項 1 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 3】 前記補強材層の厚みは 30 μm 以下であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 4】 前記ポリフッ化ビニリデン樹脂は、フッ化ビニリデンホモポリマー、あるいはフッ化ビニリデンと、三フッ化塩化エチレン、四フッ化エチレン、六フッ化プロピレン、エチレンから選択される 1 種以上とのフッ化ビニリデン共重合体を用いるようにしたことを特徴とする請求項 1 から請求項 3 のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

【請求項 5】 前記正極はリチウム含有コバルト酸化物を正極活物質として含み、前記負極は黒鉛を負極活物質として含むことを特徴とする請求項 1 から請求項 4 のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はリチウムイオンを吸蔵・脱離し得る負極と、リチウム含有金属酸化物を正極活物質とする正極と、非水電解質と、正極と負極を隔離するセバレータとを備えた非水電解質二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子機器の小型化、軽量化はめざましく、それに伴い、電源となる電池に対しても小型軽量化の要望が非常に大きい。そこで、小型軽量でかつ高容量で充放電可能な電池としてリチウムイオン電池で代表される非水電解質二次電池が実用化されるようになり、小型ビデオカメラ、携帯電話、ノートパソコン等の携帯用電子・通信機器等に用いられるようになった。

【0003】この種の非水電解質二次電池は、負極活物質としてリチウムイオンを吸蔵・脱離し得るカーボン系材料を用い、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiFeO}_2$ 等のリチウム含有遷移金属酸化物を正極活物質として用い、有機溶媒に溶質としてリチウム塩を溶解した電解液を用い、電池として組み立てた後、

初回の充電により正極活物質から出たリチウムイオンがカーボン粒子内に入って充放電可能となる電池である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところで、このような非水電解質二次電池にあっては非水電解質を用いるため、正極と負極を隔離するセバレータとしては、有機溶媒との反応性が低く、かつ安価であるポリオレフィン系樹脂、例えばポリエチレン (PE) やポリプロピレン (PP) などの微多孔膜が用いられてきた。しかしながら、ポリエチレンやポリプロピレンなどの微多孔膜は、電解液を微多孔膜の空孔部分で保持するに過ぎないために、電解液の保液性が低いという問題があった。そして、電解液の保液性が低いと、電池内部抵抗が増大して、サイクル特性が低下するとともに過充電特性も低下するという問題があった。

【0005】このため、電解液の保液性を改善するために、ポリプロピレン (PP) やポリエチレンテレフタレート (PET) などの不織布をセバレータとして用いるようになったが、ポリプロピレン (PP) やポリエチレンテレフタレート (PET) などの不織布は微多孔膜と同様に、サイクル特性が低下するという問題があった。そこで、保液性が良好なポリフッ化ビニリデン樹脂膜をセバレータとして用いることが提案されるようになった。このポリフッ化ビニリデン樹脂膜は電解液の保持性が良好で電極との密着が可能のため、電池内部抵抗が低下して電池特性が向上する。

【0006】しかしながら、ポリフッ化ビニリデン樹脂膜は保液性に富む反面、膨潤することにより寸法変化が大きいという問題を生じた。即ち、図 5 に示すように、ポリフッ化ビニリデン樹脂膜からなるセバレータ 60 が電解液を保持すると、セバレータ 60 の幅方向 (図 5 の x 方向)、長さ方向 (図 5 の y 方向) および高さ方向 (図 5 の z 方向) の全ての方向に膨潤する。

【0007】ところで、この種の非水電解質二次電池は、通常、図 6 に示すように、正極 70 (なお、この正極 70 は芯体 71 の両面に正極活物質層 72 が塗着されて形成されている) と負極 80 (なお、この負極 80 は芯体 81 の両面に負極活物質層 82 が塗着されて形成されている) との間にセバレータ 60 を介在させて積層して、渦巻状に巻回して電極群とし、これを電池ケース内に挿入して製造されるが、セバレータ 60 が膨潤すると、セバレータ 60 にしわが生じて、セバレータ 60 と正極 70 あるいは負極 80 との間に空間部 61、62 が生じて、内部抵抗が増大するという問題を生じた。

【0008】また、セバレータ 60 にしわが生じてセバレータ 60 と正極 70 あるいは負極 80 との間に空間部 61、62 が生じると、空間部 61、62 での反応が不均一になるため、デンドライトが発生しやすくなり、デンドライトが発生すると内部短絡が発生するという問題も生じた。そこで、本発明は上記問題点を解決するため

になされたものであり、電解液の保液性が優れたポリフッ化ビニリデン樹脂をセバレータ材料として用いても、セバレータにしわを生じなくして、内部抵抗を低下させ、サイクル特性および過充電特性に優れた非水電解質二次電池を提供することを目的とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段およびその作用・効果】このような目的を達成するため、本発明の非水電解質二次電池は、セバレータをポリフッ化ビニリデン樹脂層と補強材層とを積層した複合樹脂膜あるいは補強材層中にポリフッ化ビニリデン樹脂を充填して一体化した複合樹脂膜で形成するようにしている。このように、ポリフッ化ビニリデン樹脂層を補強材層で積層するか、あるいは補強材層中にポリフッ化ビニリデン樹脂を充填して一体化すると、ポリフッ化ビニリデン樹脂が電解液を保持して膨潤しても、その幅方向および長さ方向への膨潤は補強材で規制されるため、セバレータにしわを生じることはない。このため、内部抵抗が低下して、サイクル特性および過充電特性に優れた非水電解質二次電池が得られるようになる。

【0010】この場合、補強材層としては電解液を保持しても膨潤しない材質から選択する必要があるが、ポリエチレンテレフタレート製不織布、ポリプロピレン製不織布、ポリエチレン製不織布、ポリエチレン製微多孔膜、ポリプロピレン製微多孔膜などは、電解液を保持しても膨潤しない性質を有するので好ましい。

【0011】そして、補強材層の厚みを厚くすればセバレータの機械的強度が増してポリフッ化ビニリデン樹脂層が膨潤してもセバレータにしわを生じることなくなるが、電池内は限られた空間であるため、補強材層の厚みを厚くすれば、その分だけポリフッ化ビニリデン樹脂層の厚みを薄くする必要が生じて、電解液の保持性が低下することとなる。このため、補強材層の厚みは30μm以下とし、ポリフッ化ビニリデン樹脂層が膨潤してもセバレータにしわを生じない程度の厚みとするのが望ましい。

【0012】さらに、ポリフッ化ビニリデンとしてはフッ化ビニリデンホモポリマー、あるいはフッ化ビニリデンと、三フッ化塩化エチレン、四フッ化エチレン、六フッ化プロピレン、エチレンから選択される1種以上のフッ化ビニリデン共重合体を用いるようにすることが望ましい。

【0013】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の非水電解質二次電池の一実施形態を図1乃至図3に基づいて説明する。なお、図1は本発明のセバレータを模式的に示す斜視図であり、図1(a)は補強材層中にポリフッ化ビニリデン樹脂を充填して一体化した複合樹脂膜を示し、図1(b)はポリフッ化ビニリデン樹脂層と補強材層とを積層した複合樹脂膜を示している。図2はこれらのセバ

レータを間にして正極板と負極板を積層した状態を示す断面図であり、図2(a)は図1(a)のセバレータを用いて積層した状態を示す断面図であり、図2(b)は図1(b)のセバレータを用いて積層した状態を示す断面図である。図3はこれらの積層体を巻回し、ラミネート外装体内に収納して形成した非水電解質二次電池を模式的に示す図である。

【0014】1. セバレータの作製

(1) 実施例1

10 補強材としてポリエチレンテレフタレート(PET)製不織布(厚み30μm)11を用い、このポリエチレンテレフタレート(PET)製不織布11中にポリフッ化ビニリデン(PVdF)樹脂12を充填して一体化し、複合樹脂膜からなるセバレータ10を作製した。このセバレータ10を実施例1の複合樹脂膜aとした。

【0015】(2) 実施例2

20 補強材としてポリプロピレン(PP)製不織布(厚み30μm)11を用い、このポリプロピレン(PP)製不織布11中にポリフッ化ビニリデン(PVdF)樹脂12を充填して一体化し、複合樹脂膜からなるセバレータ10を作製した。このセバレータ10を実施例2の複合樹脂膜bとした。

【0016】(3) 実施例3

補強材としてポリエチレン(PE)製微多孔膜(厚み30μm)22を用い、このポリエチレン(PE)製微多孔膜22の両面にポリフッ化ビニリデン(PVdF)樹脂膜21、21を接着して積層し、複合樹脂膜からなるセバレータ20を作製した。このセバレータ20を実施例3の複合樹脂膜cとした。

30 【0017】(4) 比較例

補強材を用いることなく、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)樹脂膜(厚み30μm)のみを用いてセバレータ60(図5参照)を作製した。このセバレータ60を比較例の樹脂膜xとした。

【0018】なお、上述したポリフッ化ビニリデンとしては、フッ化ビニリデンホモポリマー、あるいはフッ化ビニリデンと、三フッ化塩化エチレン、四フッ化エチレン、六フッ化プロピレン、エチレンから選択される1種以上とのフッ化ビニリデン共重合体を用いるようにすればよい。

【0019】2. 正極板の作製

700~900℃の温度で熱処理したリチウム含有二酸化コバルト(LiCoO<sub>2</sub>)からなる正極活物質と、導電剤としての黒鉛およびケッチェンブラックと、結着剤としてのフッ素樹脂とを、質量比で90:3:2:5の割合で混合して、これをN-メチル-2-ピロリドン(NMP)からなる有機溶剤等に溶解してペースト32とした。このペースト32をドクターブレード法等により金属芯体(例えば、厚みが20μmのアルミニウム箔)31の両面に均一に塗布した。ついで、加熱された

乾燥機中を通過させ、100～150℃の温度で真空熱処理してペースト作製時に必要であった有機溶剤を除去した後、厚みが0.17mmになるようにロールプレス機により圧延して正極板30を作製した。

#### 【0020】3. 負極板の作製

一方、天然黒鉛(d=3.36A)よりなる負極活物質と、結着剤としてのフッ素樹脂とを、質量比で95:5の割合で混合して、これをN-メチル-2-ピロリドン(NMP)からなる有機溶剤等に溶解してペースト42とした。このペースト42をドクターブレード法等により金属芯体(例えば、厚みが20μmの銅箔)41の両面の全面にわたって均一に塗布した。ついで、加熱された乾燥機中を通過させ、100～150℃の温度で真空熱処理してペースト作製時に必要であった有機溶剤を除去した後、厚みが0.14mmになるようにロールプレス機により圧延して負極板40を作製した。

#### 【0021】4. 非水電解質二次電池の作製

上述のようにして作製した正極板30の芯体31に正極集電タブ31aを取り付け、負極板40の芯体41に負極集電タブ41aを取り付けた後、上述のようにして作製した各樹脂膜a、b、c、xからなるセパレータ10、20、60をそれぞれ間にして積層した。この後、図示しない巻き取り機により巻回し、最外周をテープ止めて渦巻状電極体とした後、この渦巻状電極体を扁平に押し潰して板状体とした。ついで、エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)とを体積比が3:7となるように混合した混合溶媒に、電解質塩としてLiPF<sub>6</sub>が0.05モル/リットルとLiN(SO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>が0.95モル/リットルとを溶解させて電解液を調製した。

【0022】ついで、外側から順に、ポリエチレンテレフタレート(PET)、接着剤、アルミニウム、接着剤、ポリプロピレンからなる接着剤層を含む5層構造のラミネート材の端部を重ね合わせ、これらの一対の端部同士をヒートシールして封口部53、54を形成して筒状外装体50を作製した。ついで、図3に示すように、正極集電タブ31aおよび負極集電タブ41aが外装体50の一方の開口部から突出するようにして、渦巻状電極体を扁平に押し潰して形成した板状体を外装体内に挿入し、この一方の開口部に正極集電タブ31aおよび負極集電タブ41aを挟んだ状態で、この開口部をヒートシールして封口部51を形成した。

【0023】ついで、この外装体の他方の開口部から上述のように調製した電解液を注入した後、この開口部をヒートシールして封口部52を形成して密封して、4種類の非水電解質二次電池A、B、C、Xをそれぞれ作製した。このようにして作製した各非水電解質二次電池A、B、C、Xの容量は500mAhであった。なお、実施例1の複合樹脂膜aを用いて作製した非水電解質二次電池を電池Aとし、実施例2の複合樹脂膜bを用いて

作製した非水電解質二次電池を電池Bとし、実施例3の複合樹脂膜cを用いて作製した非水電解質二次電池を電池Cとし、比較例の樹脂膜xを用いて作製した非水電解質二次電池を電池Xとした。

#### 【0024】5. インピーダンスの測定

上述のようにして作製した各電池A、B、C、Xを用いて、これらの各電池A、B、C、Xの正・負極端子間に周波数が1kHzの交流を印加して、各電池A、B、C、Xの内部インピーダンス(mΩ/cm<sup>2</sup>)を測定すると、下記の表1に示すような結果となった。

#### 【0025】

【表1】

電池種類	セパレータの種類	インピーダンス(mΩ/cm <sup>2</sup> )
A	複合樹脂膜a	0.18
B	複合樹脂膜b	0.19
C	複合樹脂膜c	0.20
X	樹脂膜x	0.26

【0026】上記表1から明らかなように、複合樹脂膜a(補強材としてポリエチレンテレフタレート(PET)製不織布を用いたもの)を用いた電池A、複合樹脂膜b(補強材としてポリプロピレン(PP)製不織布を用いたもの)を用いた電池Bおよび複合樹脂膜c(補強材としてポリエチレン(PE)製微多孔膜を用いたもの)を用いた電池Cは、樹脂膜x(補強材を用いないでポリフッ化ビニリデン(PVdF)樹脂膜のみを用いたもの)を用いた電池Xよりも内部インピーダンスが低いことが分かる。

【0027】これは、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)樹脂膜は保液性が良い反面、電解液を吸収することにより、その幅方向、長さ方向および厚み方向の全ての方向に膨潤して、しわが生じ、正極30あるいは負極40との間に空間部が生じて、内部抵抗(内部インピーダンス)が増大したためと考えられる。一方、ポリエチレンテレフタレート(PET)製不織布、ポリプロピレン(PP)製不織布からなる補強材にポリフッ化ビニリデン(PVdF)樹脂を充填して一体化したり、あるいはポリフッ化ビニリデン(PVdF)樹脂膜をポリエチレン(PE)製微多孔膜からなる補強材で積層すると、電解液で膨潤しても、その幅方向および長さ方向の膨潤は補強材で規制されて、膨潤方向がその厚み方向(図1のz方向)のみとなるため、セパレータ10、20にしわが生じなくて、内部抵抗(内部インピーダンス)が低下したと考えられる。

#### 【0028】6. サイクル試験

ついで、上述のように作製した非水電解質二次電池Aお

よびXを用いて、500mA(1C)の充電々流で電池電圧が4.1Vになるまで定電流充電し、その後、4.1Vの定電圧で3時間充電して満充電状態とした。その後、室温で10分間休止させた後、室温で500mA(1C)の放電々流で終止電圧が2.75Vになるまで放電させるという充放電サイクル試験を行い、初期放電容量に対する各サイクル毎の放電容量の割合(%)を求めて、サイクル特性としてグラフに表すと、図4に示すような結果となった。

【0029】図4から明らかなように、複合樹脂膜a(補強材としてポリエチレンテレフタレート(PET)製不織布を用いたもの)を用いた電池Aは、樹脂膜x(補強材を用いないでポリフッ化ビニリデン(PVdF)樹脂膜のみを用いたもの)を用いた電池Xよりもサイクル特性が向上していることが分かる。これは、電池\*

電池種類	セパレータの種類	異常の発生割合(%)	異常の状態
A	複合樹脂膜a	0	異常なし
B	複合樹脂膜b	0	異常なし
X	樹脂膜x	100	内部短絡

【0032】上記表2から明らかなように、樹脂膜x(補強材を用いないでポリフッ化ビニリデン(PVdF)樹脂膜のみを用いたもの)を用いた電池Xにおいては、内部短絡という異常が生じたのに対して、複合樹脂膜a(補強材としてポリエチレンテレフタレート(PET)製不織布を用いたもの)を用いた電池Aおよび複合樹脂膜b(補強材としてポリプロピレン(PP)製不織布を用いたもの)を用いた電池Bはいずれも異常が生じなかった。

【0033】これは、電池Xにおいては、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)樹脂膜のみをセパレータとして用いたことから、このセパレータは幅方向、長さ方向および厚み方向の全ての方向に膨潤してしわが生じて、セパレータと正極あるいは負極との間に空間部が生じ、この空間部にデンドライトが発生したことが原因で短絡が生じたと考えられる。

【0034】上述したように、本発明においては、セパレータ10、20を補強材層11中にポリフッ化ビニリデン樹脂12を充填して一体化した複合樹脂膜あるいはポリフッ化ビニリデン樹脂層21と補強材層22とを積層した複合樹脂膜で形成するようにしているので、ポリフッ化ビニリデン樹脂12あるいはポリフッ化ビニリデン樹脂層21が電解液を保持して膨潤しても、その幅方向および長さ方向への膨潤は補強材11、22で規制されるため、セパレータ10、20にしわを生じることはない。このため、内部抵抗が低下して、サイクル特性および過充電特性に優れた非水電解質二次電池が得られる

\*Xにおいては、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)樹脂膜のみをセパレータとして用いたことから、このセパレータは幅方向、長さ方向および厚み方向の全ての方向に膨潤してしわが生じて、内部抵抗が増大してサイクル特性が低下したためと考えられる。

【0030】7. 連続過充電試験

ついで、上述のように作製した非水電解質二次電池A、BおよびXを用いて、500mA(1C)の充電々流で電池容量の4倍の電気量(2000mAh)で連続定電流充電を行い、内部短絡などの異常が発生した割合(%)を求めると、下記の表2に示すような結果となった。

【0031】

【表2】

ようになる。

【0035】そして、補強材層22にポリフッ化ビニリデン樹脂層21を積層する場合、補強材層22の厚みを厚くすればセパレータ20の機械的強度が増してポリフッ化ビニリデン樹脂層21が膨潤してもセパレータ20にしわを生じることとはなくなるが、電池内は限られた空間であるため、補強材層22の厚みを厚くすれば、その分だけポリフッ化ビニリデン樹脂層21の厚みを薄くする必要が生じて、電解液の保持性が低下することとなる。このため、補強材層22の厚みは30μm以下とし、ポリフッ化ビニリデン樹脂層21が膨潤してもセパレータ20にしわを生じない程度の厚みとするのが望ましい。

【0036】なお、上述の実施形態においては、5層構造のラミネート材を外装体として用いる例について説明したが、外装体は上記のラミネート材以外に、ステンレス製あるいはアルミニウム製の金属製外装缶を用いてもよい。また、上述の実施形態においては、負極活物質として天然黒鉛(d=3.36Å)を用いる例について説明したが、天然黒鉛以外に、リチウムイオンを吸蔵・脱離し得るカーボン系材料、例えば、カーボンブラック、コークス、ガラス状炭素、炭素繊維、またはこれらの焼成体、あるいはリチウムイオンを吸蔵・脱離し得る金属酸化物(SnO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>など)やリチウムの金属間化合物(Li-Al)等が好適である。

【0037】また、上述の実施形態においては、正極活物質としてLiCoO<sub>2</sub>を用いる例について説明した



が、 $\text{LiCoO}_2$ 以外に、リチウムイオンをゲストとして受け入れ得るリチウム含有遷移金属化合物、例えば、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCrO}_2$ 、 $\text{LiVO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiFeO}_2$ 、 $\text{LiTiO}_2$ 、 $\text{LiScO}_2$ 、 $\text{LiYO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 等が好ましいが、特に、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{O}_2$ を単独で用いるかあるいはこれらの二種以上を混合して用いるのが好適である。

【0038】さらに、電解液としては、有機溶媒に溶質としてリチウム塩を溶解したイオン伝導体であって、イオン伝導率が高く、正・負の各電極に対して化学的、電気化学的に安定で、使用可能温度範囲が広くかつ安全性が高く、安価なものであれば使用することができる。例えば、上記した有機溶媒以外に、プロピレンカーボネート(PC)、スルフォラン(SL)、テトラヒドロフラン(THF)、γ-ブチロラクトン(GBL)等あるいはこれらの混合溶媒が好適である。

【0039】また、アクリレート系ポリマーや、ウレタンアクリレート系ポリマーなどの重合性化合物を含んだゲル状電解質を用いるようにしてもよい。さらに、溶質としては電子吸引性の強いリチウム塩を使用し、上記した $\text{LiPF}_6$ あるいは $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 以外に、例えば、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ 等が好適である。

【図面の簡単な説明】

\*

\*【図1】 本発明のセパレータを模式的に示す斜視図であり、図1(a)は補強材層中にポリフッ化ビニリデン樹脂を充填して一体化した複合樹脂膜を示す斜視図であり、図1(b)はポリフッ化ビニリデン樹脂層と補強材層とを積層した複合樹脂膜を示す斜視図である。

【図2】 図1のセパレータを間にして正極板と負極板を積層した状態を示す断面図であり、図2(a)は図1(a)のセパレータを用いて積層した状態を示す断面図であり、図2(b)は図1(b)のセパレータを用いて積層した状態を示す断面図である。

【図3】 渦巻状電極体を扁平に押し潰して形成した板状体を外装体内に挿入してヒートシールして形成した非水電解質二次電池を模式的に示す図である。

【図4】 サイクル特性を示す図である。

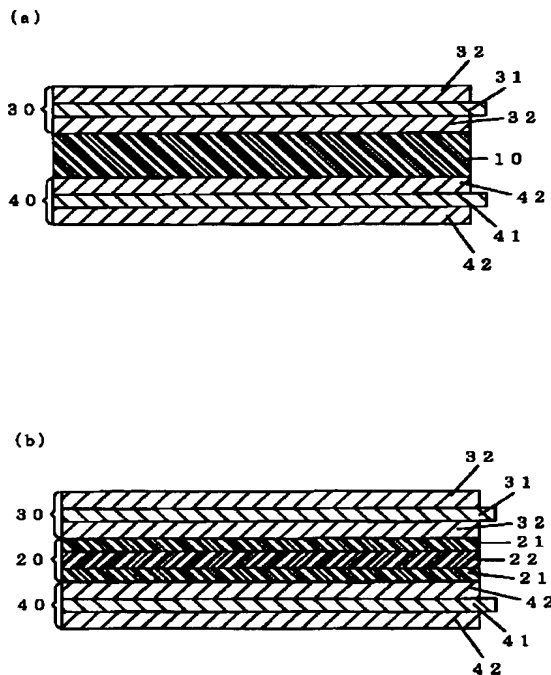
【図5】 従来例(比較例)のセパレータを模式的に示す斜視図である。

【図6】 図5のセパレータを間にして正極板と負極板を積層した状態を示す断面図である。

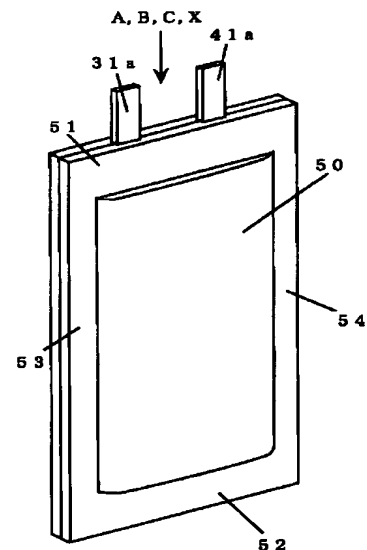
【符号の説明】

10…セパレータ(複合樹脂膜)、11…補強材層、12…ポリフッ化ビニリデン樹脂、20…セパレータ(複合樹脂膜)、21…ポリフッ化ビニリデン樹脂層、22…補強材層、30…正極板、31…正極芯体、32…正極活物質層(正極活物質ペースト)、40…負極板、41…負極芯体、42…負極活物質層(負極活物質ペースト)

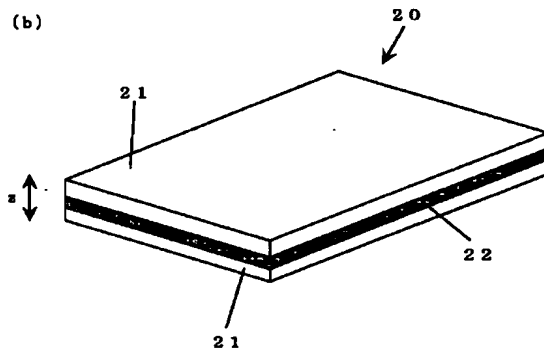
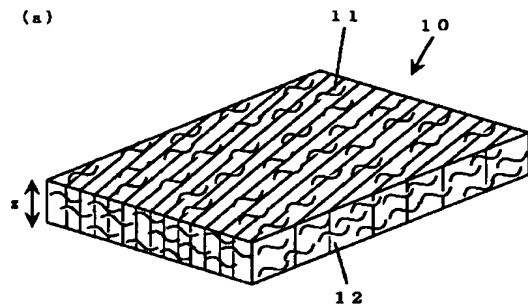
【図2】



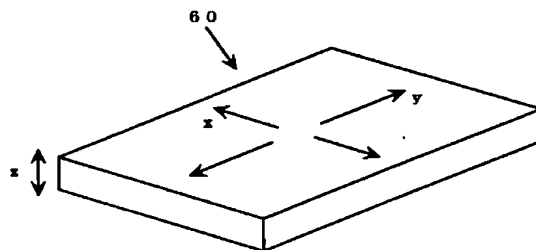
【図3】



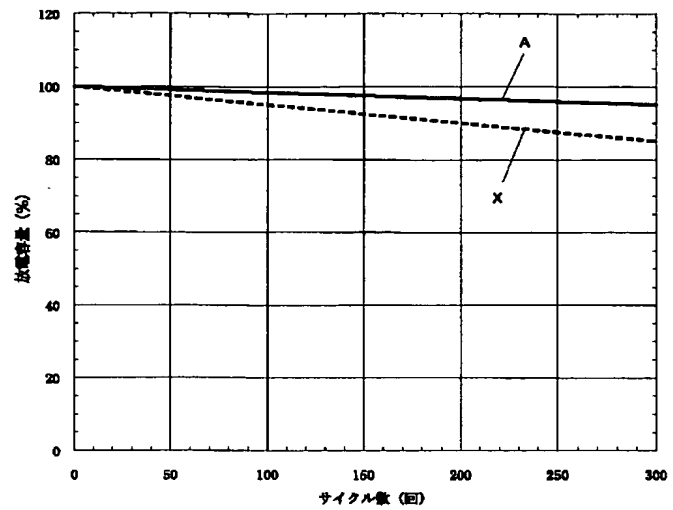
【図1】



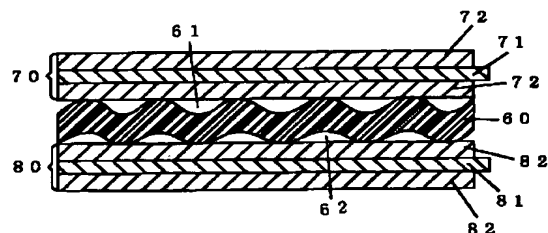
【図5】



【図4】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 生川 訓  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

F ターム(参考) 5H021 BB11 BB12 CC02 CC04 CC08  
EE04 EE10 EE15 EE23 EE27  
EE30 HH03  
5H029 AJ02 AJ04 AJ05 AJ06 AK03  
AK19 AL02 AL06 AL12 AM03  
AM04 AM05 AM07 AM16 BJ02  
BJ14 CJ06 CJ07 DJ04 DJ13  
DJ15 EJ12 EJ14 HJ04